

TI Base-soluble condensation products are prep'd. by reacting in aq. alkaline, acid, or neutral media (a) phenols or naphthols with (b) formaldehyde or cpds. libera.

DC A00

PA (BADI) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG

CYC 1

PI DE 1231712 A (196801)* <--

AB DE 1231712 A UPAB: 19930831

Base-soluble condensation products are prep'd. by reacting in aq. alkaline, acid, or neutral media (a) phenols or naphthols with (b) formaldehyde or cpds. liberating it. The products, of formula (I) or (II) (where R1 is H, or 1-4C alkyl; R2 is 1-4C alkyl; R3 is 1-3C alkylene which may carry-OH grps. or be interrupted by -O-, -NH-, or -N(R4); R4 is H, alkyl or 1-4C hydroxyalkyl; R5 is same or different H, hydroxymethyl or alkoxyethyl (1-5C in alkoxy group) with, opt., supplementary HCHO are reacted with (d) aromatic carboxylic or sulphonic acids with one ring which may contain OH, NH₂ groups, aryloxy fatty acids or aliphatic polycarboxylic acids which can contain OH groups. The products are used in varnishes and lacquers.



AUSLEGESCHRIFT

1231 712

Int. Cl.: C 07 c
C 08 g

Deutsche Kl.: 12 q - 20/04

Nummer: 1 231 712
Aktenzeichen: B 77717 IV b/12 q
Anmeldetag: 17. Juli 1964
Auslegetag: 5. Januar 1967

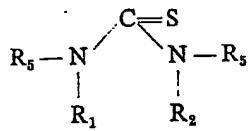
1

Aus der deutschen Patentschrift 693 770 ist es bekannt, aromatische Hydroxysulfone mit Formaldehyd und aromatischen Hydroxycarbonsäuren oder Aryloxyfettsäuren zu alkalilöslichen Kondensationsprodukten umzusetzen, die in der Textil- und Lederindustrie verwendet werden können. Besonders empfohlen werden diese Produkte als Tanninersatz in der Färberei und Druckerei, z. B. nach den Angaben der deutschen Auslegeschrift 1 088 518 zur Herstellung von Gummidrucken mit basischen Farbstoffen. Ferner ist es aus der deutschen Auslegeschrift 1 124 959 bekannt, ähnliche Kondensationsprodukte herzustellen, die als weitere Komponente Phenole enthalten. Auch diese Kondensationsprodukte finden mannigfaltige Verwendung, und zwar z. B. ebenfalls als Hilfsmittel beim Gummidruck mit basischen Farbstoffen, wie aus der deutschen Auslegeschrift 1 128 446 hervorgeht.

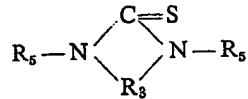
Die bekannten Mittel dieser Art sind jedoch bei Temperaturen über 80°C nicht mehr geruchsbeständig, so daß sie für die modernen, auf Schnelligkeit abgestellten Methoden des Gummidrucks nur bedingt geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß man alkalilösliche Kondensationsprodukte, die diesen Nachteil nicht haben, herstellen kann, wenn man Reaktionsprodukte, die durch Umsetzen von Phenolen oder Naphtholen mit Formaldehyd oder Formaldehyd abgebenden Verbindungen in alkalischem, saurem oder neutralem wäßrigem Mittel bei Temperaturen zwischen 30°C und der Siedehitze erhalten worden sind, in alkalischem, saurem oder neutralem wäßrigem Mittel in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder gleichzeitig mit

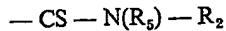
a) Thioharnstoffen der allgemeinen Formeln



oder



in denen R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel



R₂ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, R₃ einen Alkylrest

Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Kondensationsprodukten

5 Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

10 Als Erfinder benannt:

Dr. Otto Hertel,
Dr. Walter Hensel, Ludwigshafen/Rhein --

2

mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, der Hydroxylgruppen tragen oder durch —O—, —NH— oder —N(R₄)— unterbrochen sein kann, R₄ ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und R₅, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoffatome, Hydroxymethylgruppen oder Alkoxyethylgruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest bedeutet und gegebenenfalls weiterem Formaldehyd und

b) einkernigen aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren, die Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten können, Aryloxyfettsäuren oder aliphatischen Polycarbonsäuren, die Hydroxylgruppen enthalten können, ebenfalls bei Temperaturen zwischen 30°C und der Siedehitze umgesetzt und die erhaltenen Lösungen in üblicher Weise trocknet.

Als Beispiele für Phenole und Naphthole seien aufgeführt das Phenol selbst, Kresole, p-tertiär-Butylphenol, Brenzkatechin und seine Homologen, wie Methyl-, Äthyl-, Propylbrenzkatechine und deren als

40 Brenzöle bekannte technische Gemische, Octylphenole, Nonylphenole, 1,3- und 1,4-Dihydroxybenzol, Alkoxyphenole, wie 2-, 3- und 4-Methoxyphenol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4-Hydroxydiphenylsulfon, Phenylhydroxynaphthylsulfon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2-Hydroxydiphenyl, 4-Hydroxydiphenyl, 4-Hydroxydiphenylmethan, α-Naphthol, β-Naphthol, Isopropyl-β-naphthole, Phenolsulfonsäuren und Naphtholsulfonsäuren. Es werden solche Phenole oder Naphthole bevorzugt, die keine Sulfonsäuregruppen enthalten.

Der Formaldehyd kann entweder in freier Form, vorzugsweise als wäßrige Lösung, oder in Form von

609 750/407

Formaldehyd abgebenden Verbindungen, wie Parafomaldehyd, Trioxymethylen oder Hexamethylenetetramin, verwendet werden.

Thioharnstoffe der unter a) definierten Art sind z. B. der unsubstituierte Thioharnstoff, Monoalkyl- und symmetrische Dialkylthioharnstoff mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten, wie N-Methylthioharnstoff, N,N'-Dimethylthioharnstoff und N,N'-Dibutylthioharnstoff, N,N'-Alkylenthioharnstoffe, wie N,N'-Äthylenthioharnstoff, N,N'-1,2-Propylenthioharnstoff und N,N'-1,3-Propylenthioharnstoff. Außerdem zählen zu den Verbindungen a) die Methylol- und Methylolätherderivate der genannten Thioharnstoffe. Als Verbindungen a) werden bevorzugt Thioharnstoff, Mono- und symmetrische Dialkylthioharnstoffe und N,N'-Alkylenthioharnstoffe und deren Methylol- und Methylolätherderivate. Verwendet man die entsprechenden Methyole oder Methyloläther, so kann man die Menge an Formaldehyd entsprechend verringern. Wenn man die Thioharnstoffe selbst verwendet, so kann man einen Teil des Formaldehyds auch erst zusammen mit diesen zur Umsetzung bringen.

Ausgangsverbindungen der Gruppe b) sind vorzugsweise einkernige aromatische Carbonsäuren, die Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten können, z. B. Benzoesäure, Phthalsäure, Salicylsäure, o-Kresotinsäure, Gallussäure und Aminobenzoësäuren. Weitere bevorzugte Verbindungen der Gruppe b) sind aliphatische Polycarbonsäuren, die Hydroxylgruppen enthalten können, z. B. Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure. Auch Aryloxyfettsäuren, wie Phenoxyessigsäure und Kresoxyessigsäuren, können verwendet werden. Als Beispiele für einkernige aromatische Sulfonsäuren mit Aminogruppen seien die Sulfanilsäure und die Metanilsäure genannt.

Bei dem Verfahren der Erfindung werden als Ausgangsverbindungen Reaktionsprodukte verwendet, die durch Umsetzen von Phenolen oder Naphtholen mit Formaldehyd oder Formaldehyd abgebenden Verbindungen in alkalischem, saurem oder neutralem wäßrigem Mittel erhalten worden sind. Das Mengenverhältnis von Phenol oder Naphthol zu Formaldehyd kann dabei in weiten Grenzen verändert werden. Sehr bewährt hat es sich, auf 1 Mol Phenol oder Naphthol 1 bis 8 Mol, vorzugsweise 1 bis 6 Mol, Formaldehyd oder die äquivalente Menge eines Formaldehyd abgebenden Stoffes zu verwenden. Die alkalische Reaktion des Umsetzungsgemisches kann durch eine Vielzahl alkalisch reagierender Stoffe hervorgerufen werden, z. B. durch Alkalimetallhydroxyde, wie Natrium- und Kaliumhydroxyd, durch Ammoniak oder durch primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, z. B. Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Diäthanolamin und Triäthanolamin. Die Umsetzungen in saurem Mittel werden vorzugsweise mit Mineralsäure, z. B. Salz- oder Schwefelsäure, durchgeführt. Auch mittelstarke anorganische Säuren, wie Phosphorsäure, saure Salze, wie Natriumhydrogensulfat und organische Säuren, besonders aliphatische Carbonsäuren, die frei von Hydroxylgruppen sind, wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Trichloressigsäure, kommen dafür in Betracht.

Man kann dem Reaktionsgemisch auch organische Lösungsmittel zusetzen, die mit Wasser mischbar sind, beispielsweise Methanol, Äthanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Glykol und Polyglykole. Man kann aber auch in Abwesenheit solcher Lösungsmittel arbeiten. Die

Umsetzung wird bei Temperaturen zwischen 30°C und der Siedehitze, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C, durchgeführt und nimmt unter diesen Umständen im allgemeinen 2 bis 8 Stunden in Anspruch.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte werden dann nach dem Verfahren der Erfindung in einer oder in mehreren Stufen mit den Ausgangsstoffen der Gruppen a) und b) umgesetzt. Die Reihenfolge dieser Umsetzungen kann man nach Belieben wählen. Man kann also entweder die Reaktionsprodukte gleichzeitig in einer Stufe mit den Verbindungen a) und b) umsetzen; man kann sie aber auch zunächst mit einer der Verbindung a) oder b) und danach mit der anderen Verbindung umsetzen. Produkte mit besonders guten Eigenschaften erhält man, wenn man auf 1 Mol des umgesetzten Phenols 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 2 Mol der Verbindung a) und 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol der Verbindung b) verwendet. Die Umsetzung mit den Verbindungen a) und b) wird in einem, alkalischen oder neutralem wäßrigem Mittel durchgeführt. Im allgemeinen sind dazu keine zusätzlichen Maßnahmen erforderlich, da die Menge des bei der Umsetzung von Phenol oder Naphthol mit Formaldehyd zugesetzten alkalisch oder sauer reagierenden Stoffes meistens ausreicht, um die weitere Umsetzung unter den vorgeschriebenen Bedingungen zu ermöglichen.

Die Umsetzungstemperatur wird in dem gleichen Bereich wie für die Umsetzung der Phenole oder Naphthole mit Formaldehyd gewählt. Die Verbindungen a) reagieren im allgemeinen leichter als die Verbindungen b); daher genügen für die Umsetzung mit a) häufig niedrigere Temperaturen und kürzere Reaktionszeiten als für die Umsetzung mit b). In vielen Fällen haben sich folgende Arbeitsbedingungen bewährt; Umsetzung mit a) bei ungefähr 40 bis 60°C in 1 bis 4 Stunden. Umsetzung mit b) bei ungefähr 70 bis 100°C in 4 bis 10 Stunden. Bei gleichzeitiger Umsetzung mit a) und b) wählt man die für b) erforderlichen Bedingungen. Das Ende der Umsetzung ist an der sogenannten Bruchprobe erkennbar, d. h., es ist dann erreicht, wenn eine Probe des erkalteten Verfahrensproduktes wie Glas zerbricht.

Die Verfahrensprodukte lösen sich in wäßrigen Alkalien, jedoch nicht in neutralem Wasser und in Säuren, so daß sie aus einem sauren oder neutralen wäßrigen Mittel leicht abgetrennt werden können. Zur weiteren Aufarbeitung wäscht man sie zweckmäßigerverweise einige Male mit Wasser und trocknet sie dann im Vakuum bei etwa 60°C. Für viele Zwecke genügt es aber auch, das Umsetzungsgemisch auf einfachere Weise in seiner Gesamtheit oder nach Abtrennung der Hauptmenge an wäßriger Schicht zu trocknen, beispielsweise in einer Trockenpfanne, auf einer Walze oder in einem Sprührockner. Die auf diese Weise erhältlichen Harze lösen sich nicht nur in Alkalien und sonstigen basischen Mitteln, sondern auch in vielen organischen Lösungsmitteln, darunter Äthanol, Aceton und einem Gemisch aus Äthanol und Äthylglykol. Je nach ihrer Zusammensetzung haben sie im allgemeinen eine Säurezahl zwischen 5 und 20. Die teils farblosen, teils schwach gefärbten und vor allem geruchlosen Verfahrensprodukte sind bis 130°C geruchsstabil; sie können in der Lack-, Textil- und Papierindustrie, z. B. als Dispergiermittel, verwendet werden.

Eine besonders wichtige Anwendung finden die Produkte als Verlackungsmittel für basische Farb-

stoffe. Farblacke, z. B. mit Auramin-Farbstoffen, Rhodamin-Farbstoffen, Viktoria-Farbstoffen, Methyl-violett, Kristallviolett und Malachitgrün, sind wasser-unlöslich, jedoch trotz ihres Salzcharakters hervor-ragend organophil, so daß man sie zum Einfärben von organischen Massen verwenden kann, z. B. zur Her-stellung von Durchschlagpapierwachsen, Lithogra-phenmassen und Kugelschreiberpasten; hervorzu-heben ist hierbei die Mitverwendung der Verfahrens-produkte als Verlackungskomponente beim Gummi-druck (Flexographie). Die mit den Verfahrensprodukten erzielbaren Lacke sowie deren Folgeerzeugnisse, wie Drucke und Färbungen, zeigen hervorragende Eigenschaften.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente 15 sind Gewichtseinheiten.

Beispiel 1

37,5 Teile p-tertiär-Butylphenol erwärmt man auf 70°C, setzt bei dieser Temperatur 0,5 Teile 50%ige 20 Natronlauge und innerhalb einer halben Stunde 8,3 Teile Paraformaldehyd hinzu.

Das Reaktionsgemisch wird nun 2 Stunden bei 70°C gehalten und danach mit 35 Teilen Salicylsäure und 2 Teilen Thioharnstoff versetzt. Anschließend 25 erhitzt man das Reaktionsprodukt 6 Stunden auf 100°C. Das Produkt wird zur Trockene eingedampft und pulverisiert.

Man erhält 79 Teile eines schwach gelben Pulvers, das in einem Äthylglykol-Äthanol-Gemisch gut löslich ist.

Auf folgende Weise erhält man aus dem Verfahrensprodukt eine Flexodruckfarbe:

30 Teile eines Styrol-Maleinsäureester-Mischpolymerisates wurden in 90 Teilen Äthanol und 10 Teilen Äthylglykol gelöst und 7 Teile Auramin FA (C. I. 41000) und 14 Teile des erhaltenen Kondensationsproduktes zugesetzt. Die Flexodruckfarbe wird auf einer Rotationslackiermaschine auf Aluminiumfolie lackiert.

Eine so hergestellte Lackierung hatte, nach DIN 16524 geprüft, die Wasserechtheit 4.

Beispiel 2

Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen und 45 mit den gleichen Mengen wie im Beispiel 1. An Stelle der 2 Teile Thioharnstoff verwendet man jedoch 2,6 Teile N-Äthylthioharnstoff. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben des Beispiels 1 aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt anwendungstechnisch geprüft.

Die Ausbeute beträgt 79 Teile. Wasserechtheit: 4.

Beispiel 3

Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen wie 55 im Beispiel 1. An Stelle der 8,3 Teile Paraformaldehyd verwendet man jedoch 25 Teile 33%iger wäßrigen Formaldehyd und an Stelle des Thioharnstoffes 3 Teile N-Methyl-N'-äthylthioharnstoff. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben des Beispiels 1 aufgearbeitet und das erhaltene Produkt anwendungstechnisch geprüft.

Die Ausbeute beträgt 80 Teile. Wasserechtheit: 3 bis 4.

Beispiel 4

62,5 Teile Dihydroxydiphenylsulfon, 50 Teile Wasser, 25 Teile 33%iger wäßriger Formaldehyd und 5 Teile

konzentrierte Salzsäure erwärmt man auf 100°C und hält diese Temperatur 2 Stunden. Danach läßt man das Gemisch auf 80°C abkühlen, setzt 25 Teile Salicylsäure und 2,6 Teile N-Äthylthioharnstoff hinzu und erhitzt das Gemisch wieder auf 100°C. Nachdem man das Reaktionsgemisch 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten hat, wäscht man es mit Wasser säurefrei. Das Produkt wird im Vakuum bei 80°C getrocknet und in einer Kugelmühle gemahlen. Das gelbe Pulver löst sich in Äthanol, Aceton und einem Gemisch aus Äthanol- und Äthylglykol. Die anwendungstechnische Prüfung erfolgt wie im Beispiel 1.

Die Ausbeute beträgt 86 Teile. Wasserechtheit: 3 bis 4.

Beispiel 5

Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen und 20 mit gleichen Mengen wie im Beispiel 4. An Stelle der 2,6 Teile N-Äthylthioharnstoff verwendet man jedoch 3,5 Teile N,N-Diäthylthioharnstoff. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben des Beispiels 1 aufgearbeitet und das Produkt anwendungstechnisch geprüft.

Die Ausbeute beträgt 87 Teile. Wasserechtheit: 3 bis 4.

Beispiel 6

Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen wie 30 im Beispiel 1. An Stelle der 2 Teile Thioharnstoff verwendet man jedoch 3,5 Teile Dithio-allophansäure-äthylamid. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben des Beispiels 1 aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt anwendungstechnisch geprüft.

Die Ausbeute beträgt 81 Teile. Wasserechtheit: 3 bis 4.

Beispiel 7

Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen und 40 mit den gleichen Mengen wie im Beispiel 1. An Stelle der 0,5 Teile 50%iger Natronlauge verwendet man jedoch 5 Teile konzentrierte Salzsäure. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben des Beispiels 1 aufgearbeitet und das erhaltene Produkt anwendungstechnisch geprüft.

Die Ausbeute beträgt 78 Teile. Wasserechtheit: 4.

Beispiel 8

Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen und 50 mit den gleichen Mengen wie im Beispiel 1. An Stelle der 2 Teile Thioharnstoff verwendet man jedoch 2,6 Teile Äthylidendithioharnstoff. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben des Beispiels 1 aufgearbeitet und das erhaltene Produkt anwendungstechnisch geprüft.

Die Ausbeute beträgt 80 Teile. Wasserechtheit: 3 bis 4.

Beispiel 9

Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen wie 60 im Beispiel 1. An Stelle der Salicylsäure verwendet man jedoch 43 Teile Sulfanilsäure. Man erhält 86 Teile eines schwachgelben Pulvers, das sich in Äthanol, Aceton und einem Gemisch aus Äthanol und Äthylglykol gut löst.

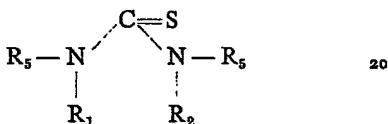
Die anwendungstechnische Prüfung des erhaltenen Produkts erfolgt wie im Beispiel 1. Wasserechtheit: 4.

Patentanspruch:

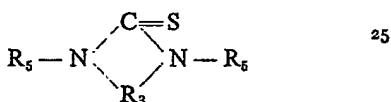
Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen, Formaldehyd und Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Reaktionsprodukte, die durch Umsetzen von Phenolen oder Naphtholen mit Formaldehyd oder Formaldehyd abgebenden Verbindungen in alkalischem, saurem oder neutralem wäßrigem Mittel bei Temperaturen zwischen 30°C und der Siedehitze erhalten worden sind, im alkalischen, sauren oder neutralen wäßrigen Mittel in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder gleichzeitig mit

15

a) Thioharnstoffen der allgemeinen Formeln



oder



in denen R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-

rest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel



R₂ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, R₃ einen Alkylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, der Hydroxylgruppen tragen oder durch —O—, —NH— oder —N(R₄)—, unterbrochen sein kann, R₄ ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und R₅, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoffatome, Hydroxymethylgruppen oder Alkoxy-methylgruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest bedeutet und gegebenenfalls weiterem Formaldehyd und

b) einkernigen aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren, die Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten können, Aryloxyfettsäuren oder aliphatischen Polycarbonsäuren, die Hydroxylgruppen enthalten können, ebenfalls bei Temperaturen zwischen 30°C und der Siedehitze umsetzt und die erhaltenen Lösungen in üblicher Weise trocknet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 693 923, 696 869;
J. Scheiber, Chemie und Technologie der
künstlichen Harze, 1943, S. 426 bis 432.